

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

3

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-065821

(43)Date of publication of application : 10.03.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/14

H01M 4/68

H01M 10/06

(21)Application number : 05-227959

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO  
LTD

(22)Date of filing : 20.08.1993

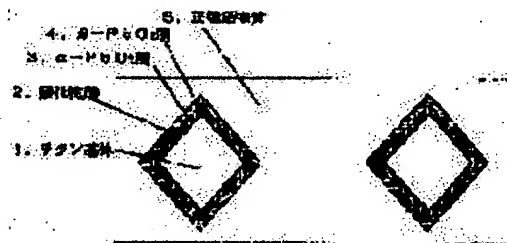
(72)Inventor : OMAE TAKAO

## (54) LEAD STORAGE BATTERY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a light and long-life lead storage battery by using a positive electrode plate provided with a conductive oxide layer a dense PbO<sub>2</sub> layer, and a positive electrode active material layer on a substrate consisting of titanium or titanium alloy.

**CONSTITUTION:** A lead storage battery has a positive electrode plate provided with a conductive oxide layer 2, a dense PbO<sub>2</sub> layer, and a positive electrode active material layer 5 on a substrate 1 comprising titanium or titanium alloy. The dense PbO<sub>2</sub> comprises  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> or  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> laminated on each other alternately. In addition, for the dense PbO<sub>2</sub> layer, a ratio of pores of a diameter of 10 $\mu$ m or less is 10% or less.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-65821

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/14	Q		
	4/68	Z		
	10/06	Z		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-227959

(22) 出願日 平成5年(1993)8月20日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1 番地

(72) 発明者 大前 孝夫

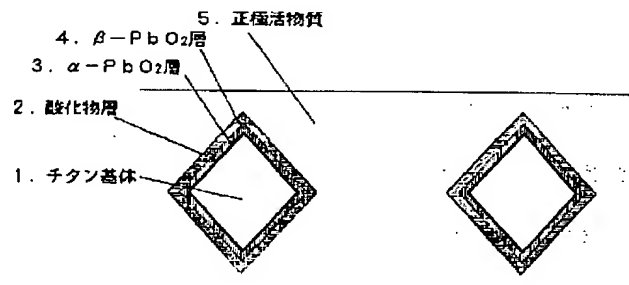
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【目的】 軽量かつ長寿命の鉛蓄電池を提供する。

【構成】 チタン又はチタン合金からなる基体上に、導電性酸化物層、緻密な  $PbO_2$  層および正極活物質層を設けた正極板を用いた鉛蓄電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チタン又はチタン合金からなる基体上に、導電性酸化物層、緻密な  $PbO_2$  層および正極活性物質層を設けた正極板を用いたことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】 緻密な  $PbO_2$  層が  $\alpha-PbO_2$  若しくは  $\beta-PbO_2$ 、又は  $\alpha-PbO_2$  および  $\beta-PbO_2$  が交互に積層されたものである請求項 1 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】 緻密な  $PbO_2$  層は、その体積に占める直径  $10\mu m$  以下の細孔の割合が  $10\%$  以下である請求項 1 に記載の鉛蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉛蓄電池の改良に関し、更に詳述すれば軽量かつ長寿命の鉛蓄電池を提案するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、鉛蓄電池は自動車用、産業用、コンシューマー用など広く用いられており、最近では電気自動車用の電池としても注目されている。

【0003】 一般的な鉛蓄電池では、正、負極集電体に鉛-カルシウム系合金や鉛-アンチモン系合金などが用いられている。鉛合金の比重は約  $11g/cm^3$  と大きいために電池重量が重くなってしまうという欠点がある。さらに鉛合金は正極電位におかれた場合、徐々に鉛が二酸化鉛となる反応が起こり腐食される。実用化されている長寿命型の鉛蓄電池は、この腐食分をみこしてあらかじめ正極集電体を大きくしている。従って、長寿命型の鉛蓄電池では重量が重くなり、軽量化を図った鉛蓄電池は短寿命であるという問題点がある。

【0004】 このため、集電体に鉛合金以外のものを用いることが検討されている。例えば、負極集電体としては銅が使用可能である。これは鉛蓄電池の負極電位が、銅の溶出電位よりも卑であるためである。銅は電気抵抗が鉛より小さく、比重も小さいことから、高率放電性能の向上や軽量化のために、特殊用途の鉛蓄電池に既に使用されている。

【0005】 正極集電体についても、導電性高分子や導電性酸化物をはじめ種々の材料が検討されている。しかし、これらは耐食性が悪かったり、電気抵抗が大きかったりと実用化されているものは皆無である。負極集電体には使用可能な銅も、正極では溶出してしまうので使うことができない。

【0006】 そこでチタンの正極集電体への適用を検討した。表 1 に鉛とチタンの物性を示す。

## 【0007】

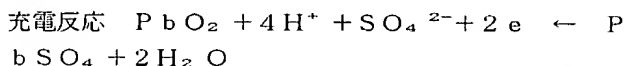
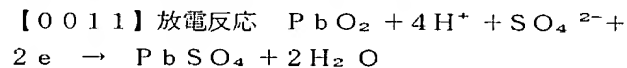
## 【表 1】

	鉛	チタン
比重 ( $g/cm^3$ )	11.3	4.5
融点 ( $^{\circ}C$ )	327	1820
ビッカース硬度	3	120
耐食性 (正極電位での)	良	優

【0008】 チタンの比重は 4.5 と鉛の 11.3 に比べ約 0.4 倍となり、大幅な正極集電体の軽量化が図れる。チタンのビッカース硬度は、鉛 3 に対して 120 と約 40 倍であることから強度的に優れた集電体が得られる。また、鉛電池正極電位におかれた場合、鉛は徐々に酸化され腐食が発生するが、チタンは金属表面に不働態被膜が生成するため、ほとんど腐食しない。すなわちチタンを鉛蓄電池正極集電体に用いることで上述した鉛蓄電池の問題点が解消される。しかし、電極として使用する場合、不働態被膜があると抵抗が大きくなり通電できなくなるという問題がでるため、チタン表面に不働態被膜の代わりに導電性のある被膜を何層か形成させる処理が必要となる。

【0009】 チタンが優れた特徴を有していることから、工業電解用のチタン電極については、昔から数多くの研究がなされている。例えば特開昭 52-82680、特開昭 58-30957、特開昭 58-31396、特開昭 59-34235、特開昭 63-57792 などである。これらは、いずれもチタン表面に導電性の被膜を形成し、その上に二酸化鉛 ( $PbO_2$ ) を形成するというものである。

【0010】 しかし、これらの電極をそのまま鉛蓄電池正極集電体に用いた場合、早期に電極が破壊されてしまうという欠点があった。この理由を説明する。工業電解用と鉛蓄電池との最も大きな違いは、工業電解では電流の向きが一方であるのに対して、鉛蓄電池では充電時と放電時で電流の向きが逆になるという点である。鉛蓄電池正極の充放電は次式で示される。



チタン電極表面に形成した  $PbO_2$  は、電子を伝導するのみで電気化学的には反応しないというのが理想であるが、実際には放電反応がおこり硫酸鉛 ( $PbSO_4$ ) へと変化してしまう。 $PbSO_4$  の分子容は  $PbO_2$  の約 1.3 倍と大きいことから、この変化がおこるとチタン電極上の  $PbO_2$  被膜にひびわれ等がおこり、ここから金属チタン表面に電解液である硫酸が浸入し、チタン表

面に不働態被膜が形成される。

【0012】チタン表面に形成させた導電性の被膜は、不働態被膜の形成を防止する機能を有しているが、直接硫酸に接しなかつ鉛蓄電池正極電位におかれた場合には、被膜内部に不働態被膜が形成してしまう。不働態被膜が形成すると電極としての機能が全く損なわれ、集電体として使用できなくなる。従って、チタン電極を鉛蓄電池正極に適用するためには、 $PbO_2$  被膜の破壊を防ぐことが第一条件になる。

【0013】以上の理由から、鉛蓄電池の正極集電体には現在でも鉛合金が用いられている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、鉛蓄電池の正極集電体に鉛合金を用いた場合には鉛が二酸化鉛へと酸化されて腐食がおこり、正極集電体の腐食は、鉛蓄電池の大きな寿命原因の一つとなっている。鉛合金以外では、チタンが考えられるが、工業用のチタン電極では集電体としての使用が困難である。従って長寿命の電池を得るためには、鉛合金を用いてなかつ集電体を大きくせねばならず、軽量で長寿命な鉛蓄電池を作製するのは困難であった。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した問題点、すなわち正極電位におかれた場合でも腐食せず、軽量の正極集電体を得るもので、その方法は、チタン又はチタン合金からなる基体上に、導電性酸化物層、緻密な  $PbO_2$  層および正極活物質層を設けた正極板を用いることにより、軽量で長寿命な鉛蓄電池を提供するものである。

【0016】鉛合金を正極集電体に用いた時の問題点、すなわち重いということおよび腐食されるという点を解消するために、鉛合金の代わりにチタンの正極集電体への適用を検討した。

【0017】チタンを用いた正極板の構造は、チタン又はチタン合金からなる基体上に、導電性酸化物層、緻密な  $PbO_2$  層および正極活物質層を設けたものである。この作製方法を順を追って説明する。

【0018】チタン基体の表面には、空気中で不働態被膜が形成しているために、前処理として不働態被膜を除去する必要がある。除去の方法として例えば、ワイヤーブラシ等で基体表面を研磨し、次に沸騰塩酸中でエッチング処理を行う方法がある。こうすることでチタン表面の不働態被膜はほとんど除去できる。

【0019】ついで不働態被膜を取り除いたチタン表面上に、導電性酸化物層を形成する。チタンの耐食性の高さは、表面に生成する不働態被膜に起因しているため、集電体として使用するためには、不働態被膜にかわる被膜をチタン表面に形成する必要がある。この被膜の役割は、チタン基体と  $PbO_2$  層との電気的接続、および  $PbO_2$  の酸化作用によるチタン表面への不働態被膜形成

の防止である。

【0020】スズ、アンチモン、チタン、タンタル、パラジウム、白金などの酸化物は、導電性を有していることから、この被膜として適している。酸化物被膜の種類は単独でもかまわないが、他種の金属酸化物をドーブしたり、異なる種類の酸化物を重ね合わせたりすることで、導電性をあげることができる。例えば、アンチモンをドーブしたスズ酸化物、タンタルとチタンとの複合酸化物、スズ酸化物層とパラジウム酸化物層とをかさねたものなどが使用できる。

【0021】酸化物被膜の厚みは0.1から10  $\mu m$  程度、好ましくは1  $\mu m$  程度が適当である。厚みが薄すぎると不働態被膜が生成し易くなり、厚すぎると導電性が低下するためである。

【0022】酸化物被膜は、熱分解法などにより作製できる。例えば、四塩化スズと三塩化アンチモンを所定量だけプロパノール等の溶媒に溶かした溶液をチタン基体に塗布し、500℃程度で焼成することで、チタン表面にアンチモンをドーブしたスズ酸化物 ( $SnO_2-Sb_2O_3$ ) が形成される。酸化物層の厚みは、溶液塗布・焼成の回数によって制御できる。

【0023】つぎに、導電性酸化物層の上に  $PbO_2$  層を形成する。 $PbO_2$  層の形成は、 $PbO_2$  粉末とバインダーとを混合したものをプレスして形成する方法や電着により形成する方法等があるが、電着で行う方が一般的である。 $PbO_2$  の結晶構造には  $\alpha$  型と  $\beta$  型がある。 $\alpha$  型は、 $\beta$  型に比べて劣化し易いが電着歪が少ないという特徴をもつ。一方  $\beta$  型は、劣化しにくい電着歪が大きいという特徴をもつ。電着歪があると電着層にクラックが入りやすくなり、電極が劣化しやすくなる。

【0024】 $\alpha-PbO_2$  の電着は、鉛イオンを含んだアルカリ浴中で通電することによって行うことができる。 $\beta-PbO_2$  の電着は、例えば硝酸鉛浴中で通電することによって行うことができる。

【0025】 $PbO_2$  層に求められる機能としては、電子伝導性を有しかつ電気化学的に不活性であることである。つまり鉛蓄電池正極において、活物質が放電した場合でも電着  $PbO_2$  層は放電されないことが要求される。電着  $PbO_2$  層が放電すると前述したように電極の破壊がおこる。

【0026】 $PbO_2$  層の反応性は、 $PbO_2$  の結晶化度や多孔度に影響される。結晶化度は電着により作製した場合にはほぼ一定であると考えられる。そこで、多孔度と反応性との関係を調査した。電着時の電流密度、溶液濃度、温度等を変えることで各種多孔度の  $\alpha$ 、 $\beta-PbO_2$  をスズ酸化物被膜を形成したチタン基体上に作製し電極とした。一般に電流密度を大きくしたり、溶液濃度を薄くしたり、温度を下げたりすることで、電析のしかたが不均一になり多孔度は大きくなる。それぞれの  $PbO_2$  層の厚みは約100  $\mu m$  とした。

【0027】これらの電極について、電位走査を繰り返し、反応性を調べた。電位走査の範囲は、鉛蓄電池正極が充放電時に示す電位と同じになるようにしているため、鉛蓄電池の充放電サイクル試験をシミュレートしたものとなすことができる。反応性の評価は、500サイクル目の還元側の電気量の大きさにより行った。還元電気量が大きいほど、 $PbO_2$  が  $PbSO_4$  へと変化する反応が多い、すなわち放電されやすいといえる。試験条件を次に示した。

【0028】試験極 : チタン電極

対極 : 純鉛板

参照極 :  $Hg/Hg_2SO_4$

走査範囲 : 0.6 - 1.8V

走査速度 : 1V/分

電解液 : 比重1.30  $H_2SO_4$

温度 : 25℃

縦軸に反応性を示す指標として500サイクル目の還元電気量を、横軸に多孔度をとったものを図1に示す。多孔度は、その体積に占める直径10μm以下の細孔の割合を示している。 $\alpha$ 、 $\beta$ - $PbO_2$  ともに多孔度が10%以上になると反応性が急激に大きくなり、 $\alpha$ - $PbO_2$  では20%以上、 $\beta$ - $PbO_2$  では25%以上で増加の割合がほぼ一定となった。また、 $\alpha$ 、 $\beta$ - $PbO_2$  ともに10%以下では反応性が小さくその差は小さかったが、10%以上では $\alpha$ - $PbO_2$  の方が反応性が高くなった。 $PbO_2$  の反応は、硫酸イオンが関与していることから硫酸イオンの拡散が起こり易いもの、つまり多孔度の高いものほど反応性が高くなったものと思われる。これらの結果から、 $\alpha$ 、 $\beta$ - $PbO_2$  いずれも多孔度を10%以下とすれば、反応性が低く、鉛蓄電池正極に用いても破壊されにくい $PbO_2$  層が得られることがわかった。

【0029】 $PbO_2$  層については、多孔度を10%以下にすれば $\alpha$ 、 $\beta$ - $PbO_2$  のいずれを用いてもかまわないが、全体としての電着歪を低減させるために、 $\alpha$ - $PbO_2$  層と $\beta$ - $PbO_2$  とを交互に積層するのが好ましい。 $PbO_2$  層の厚みは、薄すぎると電極の破壊が起こり易くなり、厚すぎると電気抵抗や内部歪が増大するので、 $\alpha$ - $PbO_2$  層の厚みは5-100μm程度、 $\beta$ - $PbO_2$  層の厚みは10-500μm程度が適当である。

【0030】次に、チタン基体上に導電性酸化物層、緻密な $PbO_2$  層を形成した集電体上に鉛蓄電用正極活物質を形成して正極板とする。正極活物質は、ペースト式鉛蓄電池で通常用いられている方法、すなわち鉛粉と硫酸とを練膏してペースト状としたものを、集電体上に充填し、通電し化成するという方法で形成することができる。このようにして作製したペースト式正極板の一例の断面構造を図2に示した。またクラッド式鉛蓄電池で通常用いられている方法、すなわち集電体の周囲にガラス

繊維からなるチューブを取り付け、集電体とチューブとの間に鉛粉を充填し、通電・化成するという方法によっても正極板を作製できる。クラッド式正極板の断面構造を図3に示した。

【0031】

【実施例】以下本発明を、自動車用密閉式鉛蓄電池を作製した実施例を用いて説明する。作製した電池は、36B20(12V, 28Ah/5hR)である。

【0032】正極板に用いるチタン基体は次のようにして作製した。材質がJIS2種である0.5mm厚のシートをエキスパンド加工し、メッシュ部分が100mm×100mmの大きさの格子とした。この格子をワイヤーブラシで金属光沢がでるまで磨いた後、25%沸騰塩酸中に1時間浸せきしてエッチングを行った。

【0033】チタン基体上への酸化物層の形成は、それぞれ四塩化スズ、三塩化アンチモン、四塩化チタン、五塩化タンタル、塩化パラジウム、塩化白金酸などの溶液を、単独あるいは混合してチタン基体上に塗布後、焼成して行った。また、重ね塗りも行った。

【0034】アンチモンをドーブしたスズ酸化物を形成するために、四塩化スズ0.1モル、三塩化アンチモン0.03モルおよび少量の塩酸をプロパノールに溶かした溶液を用いている。チタン・タンタルの複合酸化物を形成するためには、それぞれ0.1Mの四塩化チタンと五塩化タンタルおよび少量の塩酸をプロパノールに溶かした溶液を用いている。パラジウムや白金の酸化物を形成するためには、濃度0.1Mで少量の塩酸が入ったプロパノール溶液を用いた。

【0035】チタン基体をそれぞれの溶液に浸漬後、基体を約200rpmで回転させた。こうすることで余分な液が飛び散って、薄く均一に基体上に溶液を塗布することができた。その後予備乾燥として、50℃で約1時間放置した。

【0036】焼成は次のように行った。溶液の塗布・乾燥が終わった基体を酸化雰囲気電気炉に入れ、140℃で10分おいたのち500℃まで昇温し、500℃で30分おき、その後徐冷した。140℃では水分の除去、500℃では酸化物の生成がおこっている。酸化物層の厚みが約1μmとなるまで、溶液塗布・焼成を数回繰り返した。

【0037】次に、酸化物層を形成したチタン基体上に $PbO_2$  層を形成した。 $\alpha$ - $PbO_2$  の電着は、水酸化鉛を飽和させた4~5Nの水酸化ナトリウム溶液中で、温度40~50℃、電流密度5~10mA/cm<sup>2</sup> で通電して行った。 $\beta$ - $PbO_2$  の電着は、pHを4付近に保った30~40重量%の硝酸鉛溶液中で、温度70~80℃、電流密度50~100mA/cm<sup>2</sup> で通電することで行った。これらの条件で形成した $\alpha$ および $\beta$ - $PbO_2$  は、その多孔度が10%以下となった。今回は、 $\alpha$ および $\beta$ - $PbO_2$  層の厚みは約50μmとした。

【0038】その後、 $PbO_2$  まで形成したチタン基体上に、鉛蓄電池用正極ペーストを所定量充填した。そして鉛蓄電池で通常用いられている、微細なガラス繊維よりなるセパレータ、および鉛合金からなる集電体に負極用ペーストを充填した負極板とを組み合わせ、電池を組み立てた。

【0039】同一セル内の極板耳同士の接続および隣接セルとのセル間接続は次のように行った。電池の断面図を図4に示した。銅製のセル間接続用金属板15を、チ\*

\*タン製の正極板7の極板耳18と電気抵抗溶接により接続し、隣接セルの負極板9の極板耳とセル間接続用金属板とをはんだ付けにより接続した。その後、セル間接続用金属板を耐酸性樹脂により封口した。

【0040】こうして作製した電池に、硫酸を注入し通常の電槽化成を行った後、各種容量試験や寿命試験を行った。電池内容を表2～4に示した。

【0041】

【表2】

No	基体	酸化物層	$PbO_2$ 層	備考
1	チタン	なし	電着不可	試験せず
11	チタン	$SnO_2$	なし	本発明品 本発明品 本発明品 本発明品
12	"	"	$\alpha-PbO_2$	
13	"	"	$\beta-PbO_2$	
14	"	"	$\alpha-PbO_2$ + $\beta-PbO_2$	
15	"	"	$\alpha-PbO_2$ + $\beta-PbO_2$ + $\alpha-PbO_2$	
21	チタン	$SnO_2 + Sb_2O_3$	なし	本発明品 本発明品 本発明品 本発明品
22	"	"	$\alpha-PbO_2$	
23	"	"	$\beta-PbO_2$	
24	"	"	$\alpha-PbO_2$ + $\beta-PbO_2$	
25	"	"	$\alpha-PbO_2$ + $\beta-PbO_2$ + $\alpha-PbO_2$	

【0042】

【表3】



No	基体	酸化物層	PbO <sub>2</sub> 層	備考
31	チタン	TiO <sub>2</sub> + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	なし	本発明品 本発明品 本発明品 本発明品 本発明品
32	"	"	α-PbO <sub>2</sub>	
33	"	"	β-PbO <sub>2</sub>	
34	"	"	α-PbO <sub>2</sub> + β-PbO <sub>2</sub>	
35	"	"	α-PbO <sub>2</sub> + β-PbO <sub>2</sub> + α-PbO <sub>2</sub>	
41	チタン	TiO <sub>2</sub> 層 + PdO層	なし	本発明品 本発明品 本発明品 本発明品 本発明品
42	"	"	α-PbO <sub>2</sub>	
43	"	"	β-PbO <sub>2</sub>	
44	"	"	α-PbO <sub>2</sub> + β-PbO <sub>2</sub>	
45	"	"	α-PbO <sub>2</sub> + β-PbO <sub>2</sub> + α-PbO <sub>2</sub>	

【0043】

\* \* 【表4】

No	基体	酸化物層	PbO <sub>2</sub> 層	備考
51	チタン	TiO <sub>2</sub> 層 + PtO層	なし	本発明品 本発明品 本発明品 本発明品 本発明品
52	"	"	α-PbO <sub>2</sub>	
53	"	"	β-PbO <sub>2</sub>	
54	"	"	α-PbO <sub>2</sub> + β-PbO <sub>2</sub>	
55	"	"	α-PbO <sub>2</sub> + β-PbO <sub>2</sub> + α-PbO <sub>2</sub>	
61	Pb-Ca-Sn			従来品

【0044】酸化物層を形成しなかったチタン基体（No. 1）には、PbO<sub>2</sub> の電着ができなかった。これは、チタン表面に高抵抗の不働態被膜が形成したためと思われる。

【0045】また、酸化物被膜のみを形成しPbO<sub>2</sub> 層を形成しなかった正極板を用いた電池は（No. 11、21、31、41、51）、電槽化成のために定電流通電を行うと電圧が異常に上昇して、化成を行うことができなかった。これも、チタン表面への不働態被膜の形成が原因と思われる。酸化物被膜のみでは、鉛蓄電池正極での不働態被膜生成防止には不十分であるといえる。

【0046】酸化物被膜およびPbO<sub>2</sub> 層を形成した正

極板を用いた電池（No. 12～15、22～25、32～35、42～45、52～55）は、従来品の鉛合金を正極に用いた電池（No. 61）と同様に異常無く電槽化成を行うことができた。

【0047】初期容量試験として、25℃、0.2CA放電および15℃・5CA放電を行った。それぞれの放電持続時間および5CA放電時の5秒目電圧を、No. 61（従来品）を100として比較した結果を表5に示す。

【0048】

【表5】

No	25℃・0.2CA 放電時間	-15℃・5CA	
		放電時間	5秒目電圧
12	101	96	95
13	100	95	95
14	103	95	93
15	99	94	92
22	102	97	94
23	102	94	95
24	101	97	93
25	100	96	92
32	98	95	92
33	100	94	91
34	99	95	91
35	101	93	90
42	99	95	93
43	101	93	94
44	100	93	92
45	100	92	92
52	98	94	92
53	102	93	93
54	101	94	91
55	101	92	92
61	100	100	100

【0049】本発明電池（No. 12～15, 22～25, 32～35, 42～45, 52～55）の25℃・0.2CA放電容量は、鉛合金を用いた従来電池（No. 61）とほぼ同じであった。しかし、-15℃・5CA放電容量は3～8%少なく、5秒目電圧も5～10%小さくなった。本発明電池の5CA放電性能が、従来電池よりも劣るのは、チタンの電気抵抗が鉛に比べて約2倍と大きいためと思われる。

【0050】今回は、鉛合金正極板との比較のため、同一極板枚数、同一構成で電池を作製したが、チタン正極板は鉛合金正極板よりも薄型化が可能なため、極板を薄くして極板枚数を増やすことで極板表面積を増やすことができ、そうすることで5CA放電性能も同等以上の電池を作製することが可能と思われる。

【0051】次にこれらの電池を、JISD5301重負荷寿命試験に供した。寿命サイクル数を従来品を100として比較した結果を表6に示す。

【0052】

【表6】

寿命回数（サイクル）	
12	155
13	140
14	320
15	330
22	170
23	135
24	310
25	340
32	150
33	135
34	300
35	330
42	185
43	145
44	335
45	345
52	165
53	150
54	340
55	345
61	100

【0053】 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>層のみを形成したチタン正極板を用いた電池（No. 22, 32, 42, 52）の寿命回数は従来品と比べ1.5～1.85倍、 $\beta$ -PbO<sub>2</sub>層のみを形成したチタン正極板を用いた電池（No. 23, 33, 43, 53）では、1.35～1.5倍、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>層と $\beta$ -PbO<sub>2</sub>層を重ねたチタン正極板を用いた電池（No. 24, 34, 44, 54）では、3～3.4倍、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>層、 $\beta$ -PbO<sub>2</sub>層、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>層と重ねたチタン正極板を用いた電池（No. 25, 35, 45, 55）では、3.3～3.45倍と大幅に寿命性能が向上した。

【0054】鉛合金を用いている従来品では、正極集電体の腐食により寿命となったのに対し、本発明品では正極集電体の腐食は全くみられなかった。本発明品の寿命原因は、PbO<sub>2</sub>層の破壊によるチタン表面の不働態化であった。酸化物被膜の種類よりはむしろPbO<sub>2</sub>層の状態の方が、寿命性能に与える影響は大きかった。

【0055】今回は、自動車用鉛蓄電池についてのみ試験を行ったが、他の用途の鉛蓄電池にももちろん適用可能である。例えば据置用鉛蓄電池などに本発明を適用した場合、これらの電池では放電されることが少ないためにPbO<sub>2</sub>層の破壊がおこりにくく、非常に寿命の長い電池が得られるものと思われる。

【発明の効果】以上詳述したように、チタン又はチタン合金からなる基体上に、導電性酸化物層、緻密な  $PbO_2$  層および正極活物質層を設けた正極板を用いることにより、軽量で長寿命な鉛蓄電池を得ることができるため、本発明は工業的価値が大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】  $PbO_2$  層の多孔度と反応性との関係を示した図

【図2】 本発明鉛蓄電池用ペースト式正極板の一例を示す断面構造図

【図3】 本発明鉛蓄電池用クラッド式正極板の一例を示す断面構造図

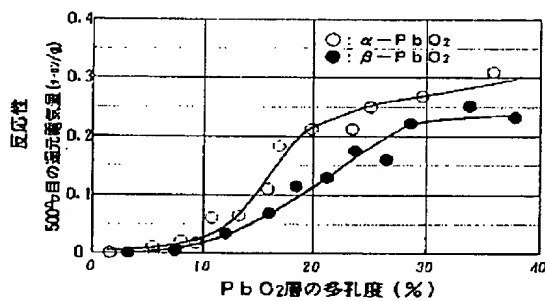
【図4】 本発明鉛蓄電池の一例をしめす断面図

【符号の説明】

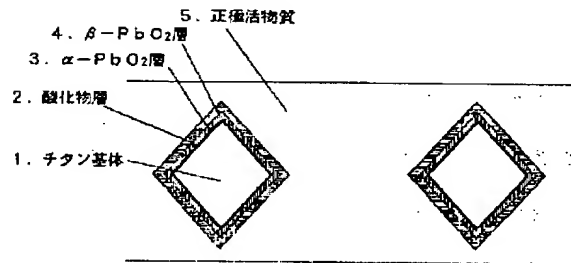
- 1 チタン基体  
2 酸化物層

- 3  $\alpha-PbO_2$  層  
4  $\beta-PbO_2$  層  
5 正極活物質  
6 チューブ  
7 正極板  
8 セパレータ  
9 負極板  
10 電槽  
11 ふた  
12 弁  
13 端子  
14 セル間隔壁  
15 セル間接続用金属板  
16 溶接部  
17 樹脂  
18 極板耳

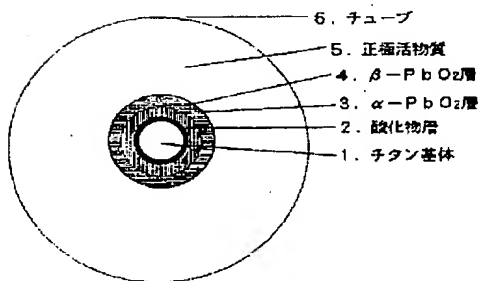
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

